

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10308373 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 11 . 98**

(51) Int. Cl.

H01L 21/304
H01L 21/306
H01L 21/308

(21) Application number: **07315938**

(22) Date of filing: **08 . 11 . 95**

(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS
SHILICON CORP MITSUBISHI
MATERIALS CORP**

(72) Inventor: **MORITA ETSURO
KAWAI YUKIO
ENDO MITSUHIRO
ISHIGAMI SHUNICHIRO**

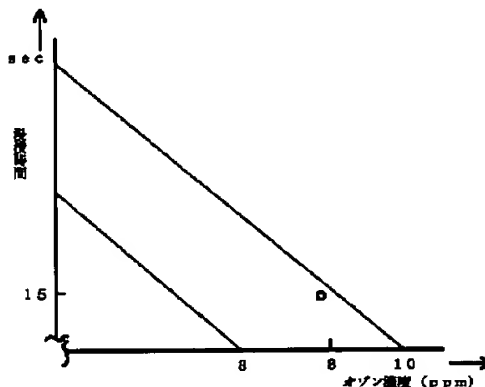
(54) **SILICON WAFER AND CLEANING THEREOF**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon wafer with a natural oxide film wherein the concentration of boron on the surface is reduced, and to exclude a deleterious effect in a device process, and to manufacture a silicon wafer with a natural oxide film wherein the concentration of boron is reduced.

SOLUTION: A silicon wafer is cleaned with a dilute fluoric acid solution, and is then soaked in pure water including three to ten ppm of ozone. The silicon wafer is preferably soaked in water including eight ppm of ozone (made from O₂ generated by the electrolysis of ultrapure water) for 15 seconds. As a result, a natural oxide film of 5 to 7 \AA depth is formed on the surface to obtain the silicon wafer wherein the concentration of boron in the natural oxide film is controlled to be 10^{10} atoms/cm² or less. Reduction in the concentration of boron extremely decreases a deleterious effect in a device process. At the same time, metallic contamination on the wafer surface can be reduced. The concentration of Al, Fe, Cu, or others can be reduced to less than 10^9 atoms/cm². Also two wafers can be excellently bonded together. On resistance of VDMOS can be also decreased.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-308373

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 L 21/304	3 4 1	H 0 1 L 21/304
		3 4 1 M
		3 4 1 L
21/306		21/308 G
21/308		21/306 B

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-315938

(22) 出願日 平成7年(1995)11月8日

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 森田 悦郎

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72) 発明者 川合 幸夫

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアルシリコン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安倍 逸郎

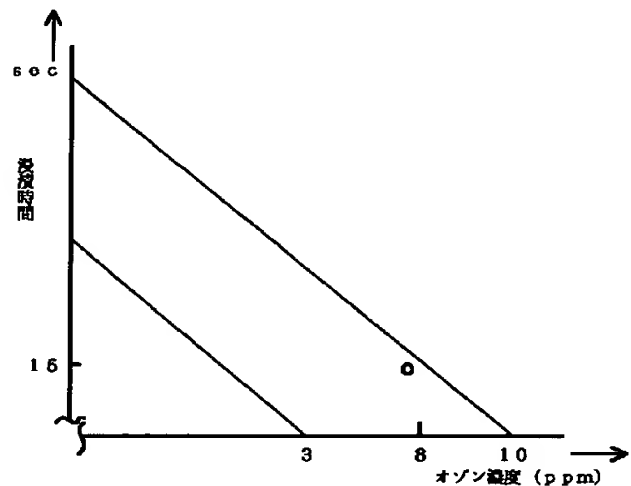
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハおよびその洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 表面のボロン濃度を低減した自然酸化膜付きのシリコンウェーハを提供する。デバイス工程での悪影響を排除する。ボロン濃度を低減した自然酸化膜付きのシリコンウェーハを作製する。

【解決手段】 シリコンウェーハを希フッ酸溶液で洗浄した後、オゾン濃度を3～10ppm含む純水中に浸漬させる。好ましくは8ppmのオゾン水（超純水を電気分解したO₂を原料とする）中に15秒間浸漬させる。この結果、表面に5～7Åの厚さの自然酸化膜を形成し、自然酸化膜中のボロン濃度を10¹⁰個/cm²以下に管理したシリコンウェーハを得る。ボロン濃度の低減により、デバイス工程での悪影響が大幅に減少する。同時にウェーハ表面の金属汚染をも低減できる。Al, Fe, Cu等の濃度を10⁹個/cm²未満に低減できる。また、張り合わせを良好に行える。VDMOSでのon抵抗を下げることもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に5～7 Åの厚さの自然酸化膜を形成したシリコンウェーハであって、この自然酸化膜中のボロン濃度を 10^{10} 個/cm²以下に管理したシリコンウェーハ。

【請求項2】 シリコンウェーハを希フッ酸溶液で洗浄した後、オゾンを含少なくとも3～10 ppm含む純水中にこのシリコンウェーハを浸漬させたシリコンウェーハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明はシリコンウェーハおよびその洗浄方法、詳しくはオゾン水を用いたシリコンウェーハの洗浄技術の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、洗浄後のシリコンウェーハは、その表面に自然酸化膜が形成され、デバイス工程に供給されていた。これは、活性なシリコン面を自然酸化膜で被覆することで、ごみ等の吸着を防ぐためである。

【0003】 このようなシリコンウェーハを得るための洗浄方法は、例えばHF溶液での浸漬洗浄の後、SC2 (HCl/H₂O₂) 洗浄によりその表面に自然酸化膜を成長させていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来のシリコンウェーハにあっては、その自然酸化膜中にボロンが高濃度に含まれているという課題があった。例えば 10^{12} 個/cm²以上であった。よって、このボロンBがデバイス工程で悪影響を及ぼすことがあった。

【0005】

【発明の目的】 そこで、この発明は、表面のボロン濃度を低減した自然酸化膜付きのシリコンウェーハを提供することにより、デバイス工程での悪影響を排除したシリコンウェーハを提供することを、その目的としている。また、この発明は、ボロン濃度を低減した自然酸化膜付きのシリコンウェーハを作製するための洗浄方法を提供することを、その目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の発明は、表面に5～7 Åの厚さの自然酸化膜を形成したシリコンウェーハであって、この自然酸化膜中のボロン濃度を 10^{10} 個/cm²以下に管理したシリコンウェーハである。

【0007】 請求項2に記載の発明は、シリコンウェーハを希フッ酸溶液で洗浄した後、このシリコンウェーハをオゾンを含少なくとも3～10 ppm含む純水中に浸漬させたシリコンウェーハの洗浄方法である。10 ppmを越えると浸漬時間が長くなり、3 ppm未満では浸漬時間のコントロールが困難である。好ましくはHF洗浄

後のシリコンウェーハを8 ppmのオゾン水（超純水を電気分解したO₃を原料とする）中に15秒間浸漬させる。

【0008】

【作用】 請求項1に記載の発明では、ボロン濃度を低減したため、デバイス工程での悪影響が大幅に減少することとなる。例えばドーパント濃度の管理が容易となり所望特性のデバイスの形成が容易となる。

【0009】 請求項2に記載の発明では、自然酸化膜厚を5～7 Å (0.5～0.7 nm) とし、かつ、ボロン濃度を 10^{10} 個/cm²以下に低減することができる。同時にシリコンウェーハ表面の金属汚染をも低減することができる。例えばAl, Fe, Cu等の濃度を 10^9 個/cm²未満に低減することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、この発明の一実施例を図面を参照して説明する。図1～図5はこの発明の一実施例に係るシリコンウェーハの洗浄方法を説明するための図である。図1は自然酸化膜厚とオゾン水への浸漬時間との関係を示している。図3は自然酸化膜厚とオゾン水への浸漬時間との関係を示している。図4はボロン濃度とオゾン水への浸漬時間との関係を示している。

【0011】 図1に示すオゾン水洗浄装置は、洗浄水槽11にオゾン水発生器12を連結したものである。HF洗浄後のシリコンウェーハ13はラック14に保持されてこの洗浄水槽11中に浸漬される。

【0012】 図2にはオゾン水の濃度とオゾン水中へのシリコンウェーハの浸漬時間との関係を示している。この浸漬時間はシリコンウェーハ表面の自然酸化膜が5～7 Å (0.5～0.7 nm) に成長するに要する時間である。自然酸化膜厚の測定は公知のXPS法による。また、浸漬されるシリコンウェーハには前処理として希HF酸溶液での洗浄処理が施されている。その条件は、HF:H₂O=1:100である。このグラフから解るように、3～10 ppmの範囲が自然酸化膜厚およびボロン濃度が好適なものとなる。ボロン濃度の測定は公知のSIMS法で行っている。

【0013】 図3には、8 ppmのオゾン水にHF処理後のシリコンウェーハを浸漬した場合、その自然酸化膜厚の成長速度を示している。自然酸化膜厚の測定はXPS法で行った。この結果、15秒間の浸漬で所望の膜厚(5 Å以上)が得られることが確認できた。

【0014】 図4には、同じオゾン水への浸漬でのボロン濃度の関係を示す。ボロン濃度を好適な範囲に保持するには、15秒未満の時間でよいことがわかる。なお、ボロン濃度の測定はSIMS法による。

【0015】 また、下表はボロン濃度とPN反転特性との関係を示している。ボロン濃度によりPN反転の特性は変化していることがわかる。なお、PN反転の測定は公知のリーク電流の測定で行った。すなわち、P型・1

0 Ω のシリコンウェーハと、N型・10 Ω のシリコンウェーハとを張り合わせた場合、その張り合わせ界面のPN反転をリーク電流を測定するものである。次表はその＊

＊測定結果を示している。

【0016】

【表】

ボロン濃度	反転率
10 ¹² 個/cm ²	100 %
10 ¹⁰ 個/cm ²	0 %

【0017】

【発明の効果】この発明に係るシリコンウェーハによれば、デバイス工程での収率を高める等の効果を奏することができる。また、ボロン濃度の低減されたシリコンウェーハを作製することができる。また、このシリコンウェーハによれば張り合わせを良好に行うこともできるといふ効果もある。また、VDMOSでのon抵抗を下げることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例に係る洗浄装置の概略を示す

※す断面図である。

【図2】この発明の一実施例に係るオゾン濃度と浸漬時間との関係を示すグラフである。

【図3】この発明の一実施例に係るオゾン水への浸漬時間と自然酸化膜厚との関係を示すグラフである。

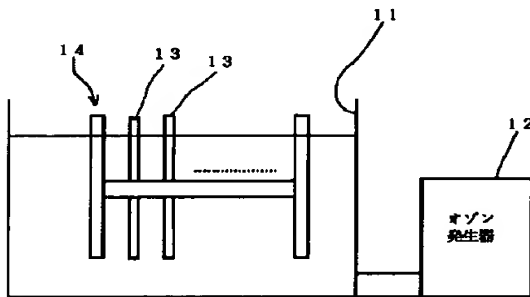
【図4】この発明の一実施例に係るオゾン水への浸漬時間とボロン濃度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

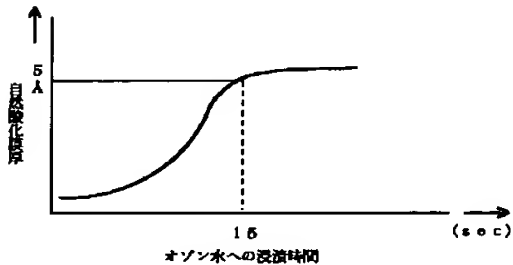
12 オゾン発生器、

13 シリコンウェーハ。

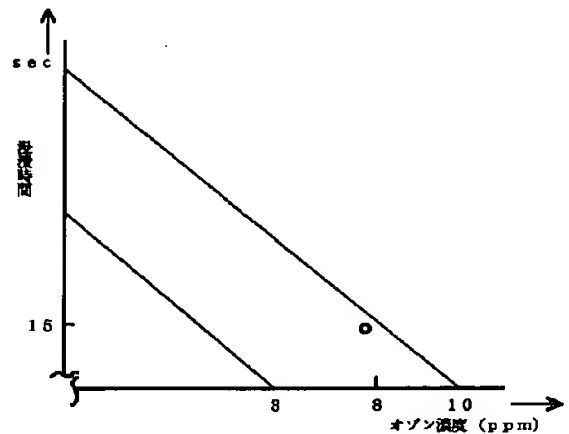
【図1】



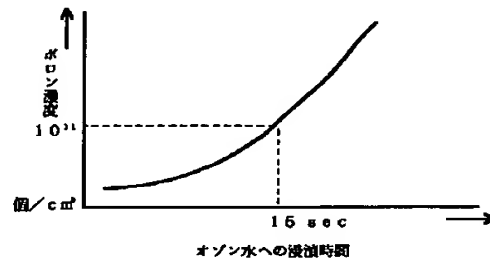
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 光弘
東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号 三
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 石神 俊一郎
埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 297 番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内